

## Methanolyse von Alkansulfinylchloriden als $S_N(S)$ -Reaktion

Albert Heesing\*, Marianne Jaspers und Irmela Schwermann

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 8. Dezember 1978

---

Bei der Methanolyse von primären und sekundären Alkansulfinylchloriden **1** entstehen die Methylsulfinat **2** durch nucleophile Substitution am Schwefel, nicht durch Addition an intermediär gebildete Sulfine.

### $S_N(S)$ -Reaction in the Methanolysis of Alkanesulfinyl Chlorides

In the methanolysis of primary and secondary alkanesulfinyl chlorides **1** the methyl sulfinates **2** are formed by nucleophilic reaction at the sulfur atom. Addition of methanol to sulfines was excluded.

---

Die Alkoholyse der Chloride von Carbon- und Sulfonsäuren kann durch nucleophile Substitution am C- bzw. am S-Atom erfolgen. In Gegenwart von Basen ist das intermediäre Auftreten von Ketenen<sup>1)</sup> und Sulfinen<sup>2)</sup> nachgewiesen worden.

Wir waren daran interessiert, den Mechanismus der *O*-Acylierung von Hydroxylamin-Derivaten mit Alkansulfinylchloriden aufzuklären<sup>3)</sup>. Bei letzteren sind  $S_N$ -Reaktionen am Schwefel bekannt (z. B. Methanolyse des 1-Adamantansulfinylchlorids<sup>4)</sup>). Aber auch die erste Stufe eines basenkatalysierten E/A-Weges über ein Heterocumulen ist vielfach untersucht: aus Sulfinylchloriden, die  $\alpha$ -ständigen Wasserstoff enthalten, entstehen unter HCl-Eliminierung Sulfine. Diese sind isolierbar, wenn sie mesomeriestabilisiert sind<sup>5)</sup>. Aliphatische Sulfine wurden nur als kurzlebige Zwischenprodukte, teils durch spektroskopische Methoden<sup>6)</sup>, teils durch Abfangreaktionen<sup>7)</sup>, nachgewiesen.

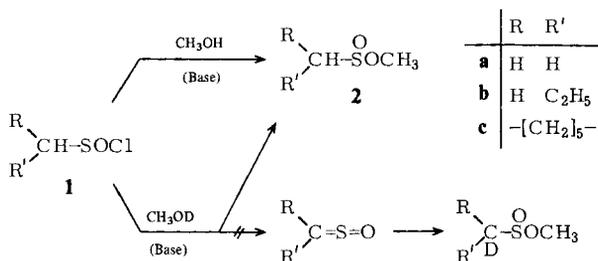
Der zweite Schritt, die Alkoholaddition, ist nicht beschrieben: da Nucleophile den Kohlenstoff wie den Schwefel angreifen können und zudem Folgereaktionen ablaufen, entsteht oft eine Vielzahl an Produkten<sup>8)</sup>.

Wir setzten primäre und sekundäre Alkansulfinylchloride **1** mit Methanol zu den Estern um. Dies geschah zunächst ohne Zugabe einer Base mit Ausbeuten von 70 bis 80%. Danach wurden dieselben Versuche in Gegenwart von tertiären Aminen und in unterschiedlicher Reaktionsführung wiederholt.

Wenn man Methansulfinylchlorid (**1a**) zuerst mit Pyridin, dann mit Methanol umsetzt, läuft die Reaktion unverändert ab. Dementsprechend konnte durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie gezeigt werden, daß selbst bei 20°C kaum Reaktion zwischen Sulfinylchlorid und Pyridin eintrat. Insbesondere konnte kein Hinweis auf ein *N*-Sulfinylammonium-Ion gefunden werden, das – wie bei den Carbon-<sup>1)</sup> und Sulfonsäurederivaten<sup>2)</sup> – eine nucleophile Katalyse<sup>9)</sup> bewirkt hätte.

Dagegen reagiert Methansulfinylchlorid schon bei  $-40^{\circ}\text{C}$  schnell mit Triethylamin. Es entstehen Triethylammoniumchlorid sowie Produkte, die thermisch nur mäßig, bei Basenüberschuß gar nicht beständig sind. Durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wurde gezeigt, daß sie mit Methanol nicht zum Ester reagieren. Kleine Mengen Ester sind nur dann nachweisbar, wenn man bei tieferen Temperaturen das Methanol so schnell nach der Aminzugabe hinzufügt, daß noch nicht alles Sulfinylchlorid umgesetzt ist.

Um zu prüfen, ob die Esterbildung ganz oder teilweise durch Addition von Methanol an ein intermediär gebildetes Sulfin erfolgt, wiederholten wir alle Versuche unter Einsatz von Methan-[D]ol. In keinem Fall wurde Deuterium in die  $\alpha$ -Stellung der Säurereste eingebaut, wie IR-,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren zeigten<sup>10, 11</sup>.



Somit erfolgt die Methanolysen von primären und sekundären Alkansulfinylchloriden – unabhängig von Gegenwart und Art eines tertiärenamins sowie der Reaktionsführung – stets durch nucleophile Substitution am trivalenten Schwefel<sup>13</sup>. Die Begünstigung von E/A-Mechanismen durch primäre Säurereste sowie starke Basen, die man bei Sulfonylchloriden findet<sup>2</sup>, zeigte sich hier nicht.

Die bevorzugte Bildung nur eines Diastereomeren bei der Umsetzung von racemischen Sulfinylchloriden mit einem chiralen Alkohol oder Amin läßt sich jetzt nicht mehr durch das intermediäre Auftreten eines (achiralen) Sulfins erklären<sup>14</sup>. Entscheidend ist vielmehr, daß das sonst am chiralen S-Atom konfigurationsstabile Sulfinylchlorid durch die bei der Alkoholysen gebildeten Chlorid-Ionen zu einem schnellen Umklappen der Pyramide am Schwefel veranlaßt wird<sup>15</sup>.

Wir danken dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung der Arbeit.

## Experimenteller Teil

### 1. Allgemeine Verfahren

IR-Spektren: Gerät Perkin-Elmer 257; dünne Filme zwischen NaCl-Platten. –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Geräte Varian HA 100 und Jeol PMX 60, in  $\text{CDCl}_3$ , Tetramethylsilan innerer Standard. –  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Gerät Bruker WH 90; in  $[\text{D}_6]$ Benzol, Tetramethylsilan innerer Standard.

Die Destillation der thermisch sehr empfindlichen Sulfinssäurederivate erfolgte i. Vak. im Kugelrohr-Destillationsgerät der Firma Büchi. Angegeben ist die Ofentemperatur.

### 2. Synthese der Alkansulfinylchloride 1

Methansulfinylchlorid (1a): Aus Dimethyldisulfid<sup>16</sup>.

Propansulfinylchlorid (1b): Aus Dipropyldisulfid<sup>16</sup>.

*Cyclohexansulfinylchlorid (1c)*: Aus 39.1 g (0.33 mol) Cyclohexylchlorid und 8.0 g (0.33 mol) Magnesium stellt man Magnesium-cyclohexansulfinat-chlorid her und setzt daraus unter sorgfältiger Temperaturkontrolle die Sulfinsäure frei<sup>17)</sup>. Man überführt sie sofort mit Thionylchlorid in ihr Chlorid (analog zu Lit.<sup>18)</sup>). Ausb. 21.4 g (44.3%); Sdp. 87°C/0.7 mbar (Lit.<sup>19)</sup> 85–110°C/3–4 mbar). – Ein reineres Produkt erhält man durch Chlorieren von 29.1 g (0.25 mol) Cyclohexanthiol mit der stöchiometrischen Menge Chlor in 300 ml  $CH_2Cl_2$  bei –60°C und partielle Hydrolyse (analog Lit.<sup>16)</sup>). Ausb. 20.0 g (48%).

### 3. Methanolysen

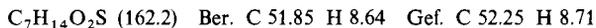
#### 3.1 Allgemeine Vorschriften

*Methode A* (ohne Zusatz einer Base): Zur Mischung von 20 ml absol. Diethylether und 0.60 g (20 mmol) absol. Methanol bzw. Methan-[D]ol tropft man bei 0°C innerhalb 0.5 h die Lösung von 20 mmol Alkansulfinylchlorid **1** in 10 ml absol. Ether. Der Ether wird i. Vak. bei 0°C entfernt, der Rückstand zweimal destilliert.

*Methyl-methansulfinat (2a)*: Ausb. 1.20 g (77%); Sdp. 49°C/24 mbar (Lit.<sup>20)</sup> 48°C/31 mbar).

*Methyl-propansulfinat (2b)*: Ausb. 2.01 g (82%); Sdp. 52°C/16 mbar (Lit.<sup>21)</sup> 61°C).

*Methyl-cyclohexansulfinat (2c)*: Ausb. 2.36 g (73%); Sdp. 97°C/24 mbar.



*Methode B* (in Gegenwart einer Base): Zur Mischung von 40 ml absol. Diethylether, 0.60 g absol. Methanol bzw. Methan-[D]ol und 20 mmol einer Base tropft man bei 0°C innerhalb 0.5 h die Lösung von 20 mmol Alkansulfinylchlorid **1** in 10 ml absol. Ether. Man saugt das Aminhydrochlorid ab und arbeitet die Etherlösung wie vorstehend beschrieben auf. Die Esterausbeute liegt bei 70–80%. Sie ist unabhängig vom Sulfinylchlorid (Methan-, Propan-, Cyclohexan-Derivat), der Base (Pyridin oder Triethylamin) und der Verwendung von Methan-[D]ol.

*Methode C* (inverse Zugabe): Zur Lösung von 1.97 g (20 mmol) Methansulfinylchlorid (**1a**) in 20 ml absol. Diethylether tropft man bei –20°C langsam die Lösung von 20 mmol Amin in 20 ml absol. Ether. Danach setzt man sofort 0.96 g (30 mmol) absol. Methanol bzw. Methan-[D]ol zu, saugt vom Aminhydrochlorid ab und arbeitet wie beschrieben auf.

Bei Verwendung von Pyridin entsteht der Ester in Ausbeuten von 70–80%. Setzt man Triethylamin ein, so bilden sich nur ca. 10% Ester. Letzteres wurde auch für Cyclohexansulfinylchlorid (**1c**) gefunden.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Lösungen von **1a** und Pyridin bzw. Triethylamin in  $CDCl_3$  bei 20°C zeigen im ersten Fall nur die Komponenten, im zweiten neben Triethylammoniumchlorid nur Signale unbekannter Stoffe, die sich langsam, in Gegenwart von überschüssigem Amin schnell, veränderten. Bei Zusatz von Methanol entsteht kein Methyl-methansulfinat (**2a**).

#### 3.2 NMR-Spektren der Methyl-sulfinate

*Methyl-methansulfinat (2a)*: <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 2.6$  (s; 3H,  $CH_3SO$ ), 3.7 (s; 3H,  $CH_3O$ ). – <sup>13</sup>C-NMR (rauschentkoppelt):  $\delta = 43.4$  ( $CH_3SO$ ), 52.6 ( $CH_3O$ ).

*Methyl-propansulfinat (2b)*: <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.1$  (t; 3H,  $CH_3C$ ), 1.6–2.0 (m; 2H,  $\beta-CH_2$ ), 2.6–2.9 (m; 2H,  $CH_2SO$ ), 3.8 (s; 3H,  $CH_3O$ ). – <sup>13</sup>C-NMR (rauschentkoppelt und off-resonance):  $\delta = 13.2$  (q;  $CH_3C$ ), 15.1 (t;  $\beta-CH_2$ ), 53.1 (q;  $CH_3O$ ), 58.3 (t;  $CH_2SO$ ).

*Methyl-cyclohexansulfinat (2c)*: <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.1$ –1.9 (m; 10H, 5  $CH_2$ ), 2.3–2.6 (m; 1H,  $CHSO$ ), 3.8 (s; 3H,  $CH_3O$ ). – <sup>13</sup>C-NMR (rauschentkoppelt, off-resonance und gated):  $\delta = 24.21$  (t), 24.74 (t), 25.23 (t), 25.32 (t), 25.85 (t), 53.71 (q,  $J = 135$  Hz;  $CH_3O$ ), 63.33 (d,  $J = 145$  Hz;  $CHSO$ ).

3.3 *Deuteriumeinbau in die Methyl-alkansulfinate*: Unabhängig von der Reaktionsführung (Methode A bis C) fehlten bei den mittels Methan-[D]ol gewonnenen Estern in den IR-Spektren C–D-Valenzschwingungen bei ca.  $2100\text{ cm}^{-1}$ , in den  $^1\text{H}$ -rauschenkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren Aufspaltungen des  $\alpha$ -C-Atoms des Säurerestes durch eine  $^1J(^{13}\text{C}\text{-}^2\text{H})$ -Kopplung. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren waren Integrationsverhältnisse und Kopplungsmuster (bei den Cyclohexyl- und Propyl-Resten) gegenüber den aus Methanol dargestellten Estern unverändert.

## Literatur

- <sup>1)</sup> W. E. Truce und P. S. Bailey, *J. Org. Chem.* **34**, 1341 (1969).
- <sup>2)</sup> W. E. Truce und R. W. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3599 (1966).
- <sup>3)</sup> Dissertation W. Kleine-Homann, Univ. Münster 1977.
- <sup>4)</sup> H. Stetter, M. Krause und W.-D. Last, *Chem. Ber.* **102**, 3357 (1969).
- <sup>5)</sup> B. Zwanenburg und J. Strating, *Q. Rep. Sulfur Chem.* **5**, 79 (1970).
- <sup>6)</sup> E. Block, H. Bock, S. Mohmand, P. Rosmus und B. Solouki, *Angew. Chem.* **88**, 380 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 383 (1976); E. Block, R. E. Penn, R. J. Olsen und P. F. Sherwin, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1264 (1976).
- <sup>7)</sup> W. A. Sheppard und J. Dieckmann, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1891 (1964).
- <sup>8)</sup> J. Strating, L. Thijs und B. Zwanenburg, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 65; G. E. Veenstra und B. Zwanenburg, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **95**, 195 (1976).
- <sup>9)</sup> M. L. Bender, *Chem. Rev.* **60**, 53, 77 (1960); G. Höfle, W. Steglich und H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* **90**, 602 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 569 (1978).
- <sup>10)</sup> Für massenspektroskopische Untersuchungen sind die Stoffe wegen ihrer geringen Stabilität wenig geeignet.
- <sup>11)</sup> Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Methyl-cyclohexansulfins sind die Ring-C-Atome in 2/6- und in 3/5-Stellung wie zu fordern<sup>12)</sup> diastereotop.
- <sup>12)</sup> W. H. Pirkle und M. S. Hoekstra, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1832 (1976).
- <sup>13)</sup> J. G. Tillett, *Chem. Rev.* **76**, 747 (1976).
- <sup>14)</sup> M. Axelrod, P. Bickart, J. Jacobus, M. M. Green und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4835 (1968).
- <sup>15)</sup> H. R. Hudson, R. G. Rees und G. R. de Spinoza, *Spectrochim. Acta, Part A* **27**, 926 (1971); D. Rinne und A. Blaschette, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **428**, 237 (1977).
- <sup>16)</sup> I. B. Douglass und D. R. Poole, *J. Org. Chem.* **22**, 536 (1957).
- <sup>17)</sup> J. von Braun und K. Weißbach, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **63**, 2836 (1930).
- <sup>18)</sup> T. P. Hilditch, *J. Chem. Soc.* **97**, 2579 (1910).
- <sup>19)</sup> Colgate-Palmolive-Peet Co. (Erf. D. J. Potter), US-Pat. 2412909 (17. Dez. 1946) [*Chem. Abstr.* **41**, P 2262 e (1947)].
- <sup>20)</sup> I. B. Douglass und D. A. Koop, *J. Org. Chem.* **27**, 1398 (1962).
- <sup>21)</sup> International Flavors and Vagrances Inc. (Erf. A. O. Pittet, J. V. Pascale und D. E. Hruza), US-Pat. 3906119 (15. Sept. 1975) [*Chem. Abstr.* **84**, P 15891 z (1976)].